

## СИНТЕЗ ФОСФАТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Основой производства керамических красок являются пигменты. Для расширения палитры керамических пигментов и снижения температуры синтеза нашли широкое применение природные сырьевые материалы, которые используются в качестве кристаллических решеток-акцепторов. К ним относятся: шпинель первого и второго типа, корунд, циркон, перовскит, кварцевый песок, волластонит и др. При включении в решетку ряда минералов ионов переходных металлов ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.) они приобретают характерную окраску, которая обусловлена поглощением света за счет d-d-переходов электронов, либо за счет переноса заряда [1].

Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазными реакциями при температурах (1200-1300°C). Окраска пигментов зависит не только от химической природы вводимого иона-хромофора, но и от координации, в которой он находится, а также от уровня симметрии координационного полиэдра.

В последние годы активно проводятся исследования по расширению сырьевой базы, разработке новых способов синтеза пигментов [2].

Применение фосфатов позволяет расширить цветовую палитру пигментов, снизить температуру синтеза, исключить из состава шихты минерализаторы. На основе их структур синтезировано большое количество пигментов, в последние годы с целью расширения цветовой палитры и привлечения новых сырьевых материалов в качестве кристаллических решеток используются природные и искусственные фосфаты.

При синтезе керамических пигментов на основе фосфатов отмечают особенности их кристаллических структур, в частности гидроксияпатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . В структуре апатита возможны изоморфные замещения в анионной и катионной подрешетках.

Целью работы является изучение возможности синтеза керамических пигментов на основе гидроксияпатита, полученного из костяного шрота - промышленного отхода, являющегося продуктом переработки костей животных при получении преципитата, а также разработка способов направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования синтеза пигментов, обладающих высоким коэффициентом отражения света, повышенной термической и химической стойкостью, установление взаимосвязи температурно-временных парамет-

ров синтеза, содержания вводимых ионов-хромофоров с типом и количеством формирующихся цветонесущих фаз, обеспечивающих насыщенную окраску и широкую цветовую гамму пигментов.

Учитывая тип структуры гидроксиапатита, для синтеза пигментов был избран метод пропитки костяной золы растворами солей 3d-элементов, с последующей сушкой суспензии при температуре 90-100°C в сушильном шкафу, обжигом при 1000-1050-1100°C, помолом синтезированного пигмента до остатка на сите №0056 более 0,5% и промывкой в центрифуге. В качестве ионов-хромофоров использовались ионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , которые вводились в состав масс водными растворами соответствующих солей в количестве 5-25% в пересчете на оксиды.

Химический состав обожженного шрота, мас. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,91;  $\text{MgO}$ -0,75;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 29,39;  $\text{CaO}$  – 69,02. Костный шрот после выгорания органических веществ содержит минеральную часть с массовым соотношением  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  равным 2,36, у гидроксиапатита оно равно 1,31, соответственно.

Для изучения состава костяного шрота были проведены дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ. Согласно проведенным исследованиям, установлено, что фактически выгорание органики, белка и коллагена происходит при температуре 550-650°C, остается гидроксиапатит и вилокит. Выгорание органических соединений, содержащихся в костях, сопровождается на кривой ДТА тремя эффектами при 270°C, 320°C и 415°C. Общая потеря массы в процессе термообработки составляет 46,2 %.

Согласно результатам рентгенофазового анализа обожженный шрот является типичным гидроксиапатитом, присутствует карбонат кальция в виде ватерита. Таким образом, после обжига костяной муки при 800 °C образуется гидроксиапатит с каналами наполовину заполненными ионами  $\text{OH}^-$ . Оставшиеся каналы могут заполняться ионами-хромофорами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Наличие такой структуры гидроксиапатита позволит синтезировать на его основе керамические термостойкие пигменты.

В зависимости от вида используемого иона-хромофора в исследуемой системе были синтезированы пигменты широкой цветовой гаммы: серо-голубого, синего, темно-синего, салатного, фиолетового, зеленого, светло-зеленого цвета. Синтезированные керамические пигменты характеризуются однотонной, яркой и насыщенной окраской. Пигменты, обожженные при температуре 1000°C, обладают невысокими хромофорными свойствами, что свидетельствует о недостаточном количестве в них цветонесущей фазы. Выявлено, что оптимальной

температурой синтеза является 1100°C. При указанной температуре получены порошки средней плотности, имеющие насыщенную окраску.

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на спектрофотометре СФ–18 с автоматической записью спектров отражения в области длин волн 400–750 нм.

В ходе проведения экспериментов были определены коэффициенты отражения и цветовые характеристики синтезированных пигментов оптимальных составов. На кривых спектрального отражения пигментов, содержащих ион  $\text{Cr}^{3+}$ , доминирующая длина волны располагается в области 500–530 нм, что соответствует зеленой области спектра. Коэффициенты спектра отражения у кобальтосодержащих пигментов возрастают в области 470–487 нм, что соответствует сине-голубому цвету. Синий и голубой цвет полученных кобальтсодержащих пигментов, вероятно, обусловлен присутствием ионов кобальта, находящимися в тетраэдрическом поле ионов кислорода.

Установлено, что коэффициенты отражения никельсодержащих пигментов достаточно высокие (80–90%), что соответствует светлым малонасыщенным тонам. Пигменты, окрашенные ионом  $\text{Ni}^{2+}$ , характеризуются светло-зеленым цветом, который при увеличении температуры синтеза переходит в насыщенный салатный. Данная окраска синтезированных никельсодержащих пигментов, вероятно, обусловлена тетраэдрической координацией иона никеля (II) и объясняется поглощением, связанным с переносом заряда.

Для изучения процесса фазообразования в исследуемых системах, методом рентгенофазового анализа определен фазовый состав пигментов.

Установлено, что основными кристаллическими фазами являются: гидроксипатит, фторапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , а также ионы – хромофоров в виде соответствующих оксидов. Вероятно, максимальная температура обжига 1100°C является недостаточной для формирования цветонесущих фаз и окраска пигментов обусловлена адсорбцией ионов хромофоров на поверхности гидроксипатита.

В результате проведенных исследований разработаны температурно-временные параметры синтеза и установлены количественные соотношения исходных компонентов шихт, обеспечивающих, высокую термическую и химическую стойкость.

Установлены оптимальные составы с чистотой тона 23-45%, кислотостойкостью к раствору 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  97,8-98,5%, щелочестойкостью к 20%-ному  $\text{NaOH}$  96,5-98,8%, рН водной вытяжки составил 8,2-11.

В результате проведения испытаний синтезированных пигментов получены положительные результаты.

Пигменты разработанных составов могут быть рекомендованы для окрашивания глазурей, керамических масс, ангобов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов, С. Г. Синтез керамических красок / С.Г. Туманов // Стекло и керамика. – 1984. – №5. – С. 237–262.

2. Пищ, И.В. Керамические пигменты: учеб. пособие / И.В Пищ, Г. Н. Масленникова. – Мн.: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.

УДК 628.162

Е. В. Романовская, канд. хим. наук, ст. преп. (БГТУ, г. Минск);  
В. И. Романовский, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. (ИОНХ, г. Минск);

### **РАЗРУШЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ДЕЗИНФЕКЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ**

Низкоуглеродистые и нержавеющие стали трехсотой серии широко используются в системах очистки воды во всем мире. При этом их значительная коррозия наблюдается уже в течение первого года эксплуатации. Для дезинфекции поверхности сооружений водоснабжения и сетей трубопроводов, а также поверхностей при производстве пищевых продуктов, в медицинских учреждениях во всем мире используются в подавляющем большинстве хлорсодержащие дезинфицирующие вещества. Это согласно рекомендациям ВОЗ преимущественно гипохлорит натрия и хлорамины с концентрацией активного хлора в рабочих растворах до 10% активного хлора.

В первой части исследований сравнивалась коррозия низкоуглеродистой стали и оценка воздействия на окружающую среду различных способов дезинфекции поверхности сооружений водоснабжения с использованием гипохлорита кальция и натрия, а также растворов озона в воде. Были сделаны следующие основные выводы: *i*) сталь активно корродирует во всех растворах с рН 7,5 или выше, однако наиболее сильная коррозия произошла в растворах гипохлорита с самой высокой концентрацией; *ii*) обработка озоном вызывала значительно меньшую коррозию по сравнению с обработкой гипохлоритом натрия или кальция 150–250 мг/л активного хлора; *iii*) гипохлоритные или хлорсодержащие соединения были обнаружены в продуктах коррозии, в дефектах и трещинах стали после обработки, и было показано, что они влияют на рН и потенциал разомкнутой цепи при последующем контакте с во-